

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-225250

(43)Date of publication of application : 03.10.1987

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

B01D 53/36

B01J 21/16

B01J 23/76

(21)Application number : 61-066336

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1986

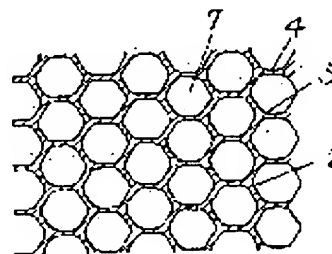
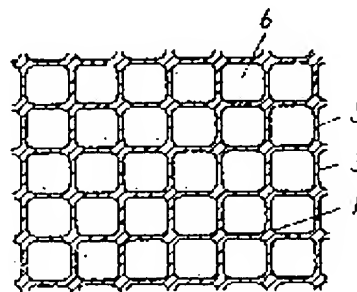
(72)Inventor : MATSUMOTO IKUO  
TABATA KENJI

## (54) POWDER DEPOSITION TYPE CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a catalyst layer with same thickness as a plane part by depositing a fine powder catalyst of perovskite having the specified structural formula on a monolithic catalytic carrier having a cell-like shape of quadrangle or hexagon by means of the specified deposition aid.

CONSTITUTION: Monolithic catalytic carrier 3, 4 of a cell-like shape of quadrangle or hexagon having corner parts 1, 2 of a curved shape are molded by using a heat resistant ceramic material such as cordierite or mullite. A catalytic layer 5 of perovskite composite oxide having a structural formula of  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$  is formed on the surface of these catalytic carriers. After immersing the catalytic carriers 3, 4 into kneaded slurry of particles of perovskite composite oxide and alumina sol, compressed air is blown to cell holes 6, 7 and the carriers are dried and thereafter calcined at about  $800^\circ\text{C}$  for 10min and the catalytic layer 5 is tightly stuck on the catalytic carriers 3, 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-225250

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月3日

B 01 J 35/04  
B 01 D 53/36  
B 01 J 21/16  
23/76

1 0 4

7158-4G  
Z-8516-4D  
A-8618-4G  
A-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 粉末担持型触媒

⑯ 特 願 昭61-66336

⑰ 出 願 昭61(1986)3月25日

⑱ 発 明 者 松 本 郁 夫 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 畑 研 二 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

# 明 細 書

## 1、発明の名称

粉末担持型触媒

## 2、特許請求の範囲

(1) 耐熱性セラミック材料を用いた四角形あるいは六角形のセル形状を有したモノリス形の触媒担体上に、一般に $ABO_3$ 、 $A_xA'_{1-x}BO_3$ 、 $AB_yB'_{1-y}O_3$ 、 $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}$  (Aは希土類元素、A'はSrあるいはCa、B及びB'は遷移金属)の構造式を有したペロブスカイト微粉末触媒を担持助剤としてアルミナゾル、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムなど焼成し、各種の $Al_2O_3$ の形状を有する担持助剤と共に表面担持を行い、かつモノリスセル形状の角の部分に湾曲形とした粉末担持型触媒。

(2) モノリスセルの湾曲部は1R以上の角度を有する特許請求の範囲第1項記載の粉末担持型触媒。

(3) セラミック材料はコーディエライト( $2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$ )、ムライト( $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ )、アルミニウムチタネート( $Al_2O_3 \cdot$

$TiO_2$ )など1000℃以上の耐熱性を有し、かつ吸水率が5~25%の範囲内にある特許請求の範囲第1項記載の粉末担持型触媒。

## 3、発明の詳細な説明

### 産業上の利用分野

本発明は燃焼の際発生する不完全燃焼成分、未燃成分あるいは各種調理の際発生する臭気の原因である炭化水素等を取り除くため燃焼機器内に設けた排気ガス浄化触媒に関するものである。

### 従来の技術

従来この種の触媒には各種のものが存在していた。すなわちその中で最も一般的な白金族金属を担持している触媒体は多孔質のセラミック担体に塩化白金酸水溶液の様な白金族金属を含んだ水溶液を含浸させ、それを乾燥、焼成させて担体細孔内の表面に金属微粒子としてあるいは金属酸化物微粒子として付着させたものである。白金族触媒は活性は良いが、コストが非常に高いのが欠点である。遷移金属酸化はその粒径を非常に小さくすれば白金族触媒並みの活性を有することは公知で

あるが、単独の遷移金属酸化物は高温に不安定で、活性劣化につながるのに対し、ある種のペロブスカイト構造を持った複合酸化物は活性も相当にあり、また耐熱性も有する。従ってこれらペロブスカイト化合物の微粉末を担体に付着させれば優れた触媒体になるが、付着させた微粉末はどうしても密着強度が弱く脱落しやすい。特に付着させた膜が厚くなるとわずかな衝撃あるいは急激な熱変化に対して剝離しやすい欠陥を有する。触媒微粉末を触媒担体に担持する方法は触媒微粉末をアルミナゾルなどの担持助剤と共にスラリー状にさせたものの中に含浸させ、担体のセル内にある余分なスラリーを圧縮空気で吹き飛ばし、乾燥させ、焼成する。この際に四角あるいは六角セルの角の部分は第3図、第4図の様にスラリー液の表面張力により触媒が多量に付着し、触媒の部分欠陥になりやすい。

発明が解決しようとする問題点

スラリー液のようなある程度の粘度を有する液体はコーナ部に溜りやすい。これは付着させる手

段によっても(例えばdippingによる含浸法をスプレー吹付け法に変える)多少の改善期待ができる可能性は有するものの、スラリー液が流動性を持つ以上、担体のコーナ部に溜りやすい傾向は変わらない。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するために鋭角のコーナを持つ四角あるいは六角形状のセルを有したハニカム担体のセル角を湾曲形にさせる。

作 用

上記の解決手段によりハニカム担体のセルコーナ部に密着する様な形で、触媒層が厚く折出することがなくなり、平面部と同じ厚みで触媒層を形成することができる。これによりコーナ部の密着強度が弱くなり、触媒膜が衝撃あるいは急激な熱変化に対して剝離しやすいという欠陥は解消される。

実施例

本発明の実施例について記述する。

コーディエライト( $2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ )

$\text{O}_3$ )、あるいはムライト( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ )のような耐熱性セラミック材料を用い、湾曲形のコーナ部1, 2を持った四角形(第1図)あるいは六角形(第2図)のセル形状を有したモノリス形の触媒担体3, 4の表面上に $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ の構造式を有するペロブスカイト複合酸化物触媒層5を形成する。(第5図)ペロブスカイト複合酸化物触媒層5を形成する方法は以下の通りである。ペロブスカイト複合酸化物微粒子、アルミナゾル(酢酸酸性、焼成後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の重量10%)及び水を重量比1:1:2の割合で混合させ、特殊ミルにより十分混練させた触媒スラリー内に上記触媒担体3, 4をdippingさせ、取り出し、ブローにより圧縮空気を触媒担体3, 4のセル孔6, 7に対し直角に吹きつけ、セル孔6, 7内に滞留している余分なスラリーを吹き落とす。触媒スラリーを付着させた触媒担体3, 4を金網上において常温で乾燥させ、水分を細くした後、約800℃で10分間空气中で焼成させ、触媒担体3, 4上に密着させて作成する。

本発明による湾曲形のコーナ部1, 2を持った触媒担体(第1図, 第2図)を用いた粉末担持型触媒(第5図)は従来一般に用いられている鋭角のコーナ部6, 7を持った触媒担体(第3図, 第4図)を用いたもの(第6図)に比較して、ペロブスカイト複合酸化物触媒層5は均一な厚みのものになっている。第6図に示した様に鋭角なコーナ部6には触媒スラリーの表面張力によりその部分のみ過剰に担持されることになり、焼成後わずかな衝撃あるいは急激な熱変化により剝離しやすい欠陥を有する。従って従来の鋭角のコーナ部を有する担体を用いた粉末担持型触媒の活性はもとより実観的にも問題がある。上記の例では四角形のセルの場合を示したが六角形のセルの場合においても同様なことがいえる。第7図はセル湾曲部の大きさと触媒剝げ落ち率の図であり、触媒担持後10mmの高さより落下させた後の触媒の剝げ落ち率である。

本発明の実施例では使用したペロブスカイト複合酸化物触媒の実施例を $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ で

示したが、特にこの組成に限定するものではなく、一般に  $ABO_3$ ,  $A_xA'_{1-x}BO_3$ ,  $AB_yB'_{1-y}O_3$ ,  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}$  (Aは希土類元素、A'はSrあるいはCa、B及びB'は遷移金属)の構造式を有するペロブスカイト微粉末であるならば本発明の中に含まれる。また触媒微粉末を担体に接着させるための役割を有する担持助剤も本例で示したアルミナゾルの他に硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムなど焼成することにより各種の  $Al_2O_3$  の形状を有するものであるならアルミナゾルと同等の効果を得ることができる。勿論上記の担持助剤を複合して用いても良い。

触媒担体セルの湾曲部は大きいほうが良い効果が得られるが、セルの形状から考え極端な大きさは取り得ず、1R(半径1mm)以上であるなら十分効果は発揮する。触媒の密着強度は担体の性状(吸水率、細孔の大きさ、担体の表面状態)、担持助剤の量、及び担持後の触媒膜の厚さなどとの関係を有するが、特に吸水率の多少は大きな影響があり、大きいと担体内に水の吸込みが多くそれ

につれ担体表面に析出される触媒量が多くなる。実施例で示したスラリー組成では触媒担体の吸水率が5~25%のものが望ましく、中でも15~20%が最適であった。

従来の触媒担体の形状を本発明の様に変更することにより、コーナ部の剥げ落ちはほとんど無くなり、従来実施困難であった粉末を担体上に担持するタイプの触媒作成が容易になった。特にペロブスカイト複合酸化物触媒の様に担体上で直接合成しにくい触媒に対しては有力な方法であると言える。図7にセル湾曲部の大きさと触媒の剥げ落ちの程度をかわしたグラフを示す。

#### 発明の効果

本発明による粉末担持型触媒の効果を以下列記する。

- (1) モノリスセル形状の角の部分を湾曲形にさせた触媒担体を用いることにより、触媒層の担持肉厚のパラッキが少なくなり、特にコーナ部などの触媒層の衝撃あるいは急激な熱変化に対する剥離がなくなった。

(2) 同一肉厚を有する触媒担体で比較した場合、湾曲形のコーナ部を持った触媒担体の強度は、鋭角のコーナ部を持った触媒担体の強度より圧倒的に強くすることができた。

(3) 担持触媒の部分的剥離がなくなり、触媒活性を上げることができ、また美観的にも優れた品質を提供することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

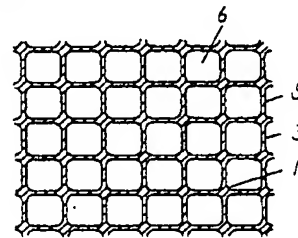
第1図、第2図は本発明の一実施例の粉末担持型触媒の触媒担体の横断面図、第3図、第4図は従来の触媒担体を示す横断面図、第5図は本発明の一実施例の粉末担持型触媒の触媒担持の状態を示すモデル図、第6図は従来の粉末担持型触媒の触媒担持の状態を示すモデル図、第7図は触媒の剥げ落ち率を示す図である。

1, 2……湾曲形のコーナ部、3, 4……触媒担体、5……ペロブスカイト複合酸化物触媒層。

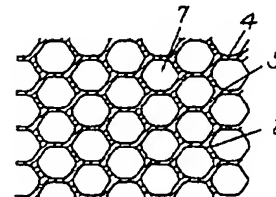
代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

1……コーナ部  
3……触媒担体  
5……ペロブスカイト複合酸化物触媒層

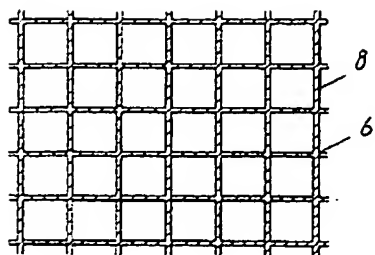
第1図



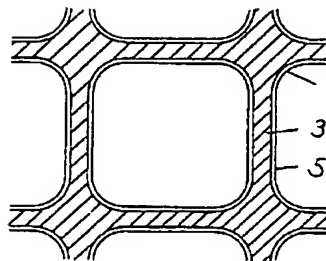
第2図



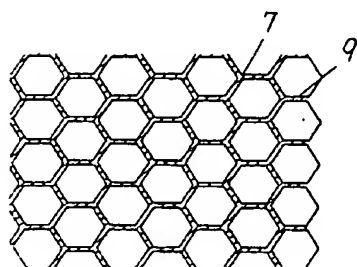
第 3 図



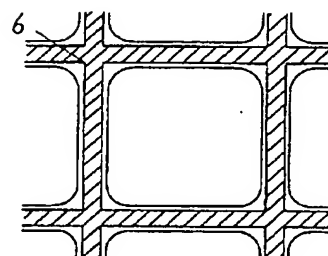
第 5 図



第 4 図



第 6 図



第 7 図

